



**ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY**

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 05 80
(21) PV 3524-80

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ G 01 N 27/40

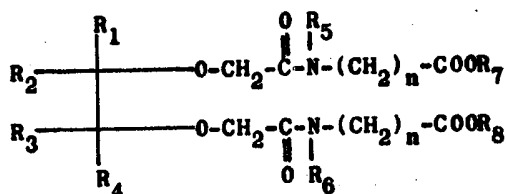
(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75)
Autor vynálezu

**PANOCH MIROSLAV RNDr., SEMLER MILOSLAV RNDr., TURNOV,
RYBA OLEN RNDr.CSc. a PETRÁNEK JAROMÍR ing.CSc., PRAHA**

(54) Membrána pro vápníkové iontové selektivní elektrody

Membrána pro vápníkové iontové selektivní elektrody, tvořená filmem z vysokomolekulárního polyvinylchloridu kde jako aktivního nosiče je použito sloučeniny obecného vzorce

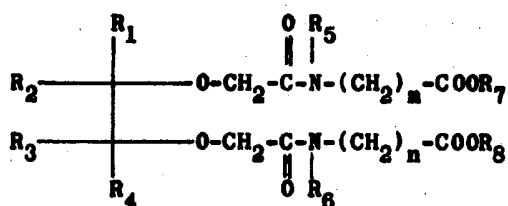


kde R_1 až R_8 jsou alkyly, obsahující 1 až 5 atomů uhlíku a n má hodnotu 5 až 11.

Vynález se týká membrány pro vápníkové iontové selektivní elektrody.

Dosud známé iontové selektivní elektrody na vápník používají různé typy funkčních membrán. Jsou to především membrány typu "solide state" z anorganických krystalů, jako fluoridu vápenatého a lanthanitého (Farrem C.H., NSR 2 101 339) nebo wolframanu vápenatého (Veselý J., Jindra J. Čs. 163 358) a dále PVC membrány, kde prvním z aktivních materiálů byl di-n-alkylfosforečnan vápenatý (Ross J.W.jr.: Science 156, 1378, (1967)). Lepší látky na bázi dialkylfenylfosforečných esterů vyvinul Růžička a kol. (Růžička J., Hansen E.H., Tjell J.C.: Anal.Chim.Acta 67, 155, (1973), Tjell J.C., Růžička J. DOS 2 349 299). Čidla založená na monokrystalech nedoznala většího rozšíření zejména pro nízkou selektivitu a neideální odezvy. Podstatnou nevýhodou elektrod, používajících vápenaté soli kyselin alkylfosforečných je značná závislost jejich odezvy na pH, což komplikuje jejich analytické využití. Lepších výsledků bylo dosaženo s membránami s neutrálními nosiči, které popsal Simon se spolupracovníky (Ammann D., Bissig R., Güggi M., Pretsch E., Simon W.: Helv. Chim. Acta 58, 1535, (1975)). Avšak i tyto nemají dostatečně vysokou selektivitu pro vápenaté ionty zejména vůči iontům kovů alkalických zemin.

Zmíněné nevýhody odstraňuje membrána pro vápníkové iontové selektivní elektrody podle uvedeného vynálezu, tvořená pevným filmem z plastické hmoty, jejíž podstata podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že jako aktivního nosiče je použito sloučeniny obecného vzorce



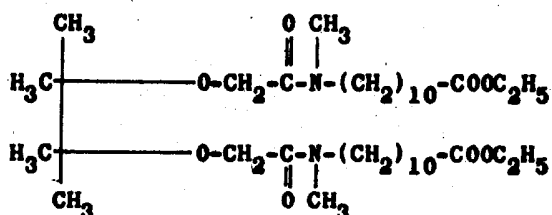
kde R_1 až R_8 jsou alkyly, obsahující 1 až 5 atomů uhlíku a n má hodnotu 5 až 11.

Membrány s těmito aktivními nosiči vykazují širokou oblast lineární Nernstovské odezvy na aktivitu vápenatých iontů se směrnici 29mV při 293 K, malý drift potenciálu a vysokou selektivitu pro vápenaté ionty, zejména vůči iontům kovů alkalických zemin.

Z dále uvedených příkladů jsou zřejmé výhody membrán podle vynálezu.

Příklad 1

Byla připravena membrána o složení 0,43% hmot.% tetrafenylboritanu sodného, 60,10 hmot.% 2,4-dinitrofenyl-n-oktyletheru, 38,64 hmot.% vysokomolekulárního polyvinylchloridu a 0,83 hmot.% neutrálního aktivního nosiče podle vynálezu, tvořeného sloučeninou o vzorci:



Měřená elektromotorická síla článku

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat.} // \text{vzorek}/\text{membrána}/0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{CaCl}_2/\text{AgCl}/\text{Ag}$

při 293 K poskytla tyto hodnoty:

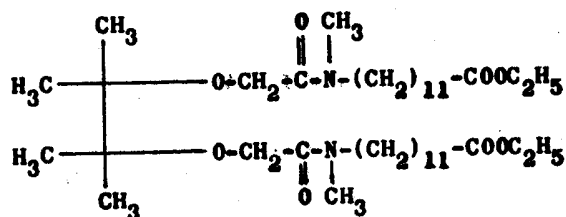
Roztok vzorku	EMS
10^{-6} mol.l $^{-1}$ CaCl $_2$	-92mV
10^{-5}	-64
10^{-4}	-36
10^{-3}	- 9
10^{-2}	+15
10^{-1}	+36

Současně byly zjištěny tyto selektivní konstanty:

		log $K_{1,j}^{Pot}$
ionty hořečnaté	Mg $^{2+}$	-4,63
strontnaté	Sr $^{2+}$	-2,43
barnaté	Ba $^{2+}$	-3,61
lithné	Li $^{+}$	-2,42
sodné	Na $^{+}$	-3,33
draselné	K $^{+}$	-3,15
rubidné	Rb $^{+}$	-3,33
cesné	Cs $^{+}$	-3,83

Příklad 2

Byla připravena stejná membrána jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že jako neutrálního aktivního nosiče bylo použito sloučeniny o vzorci:



Měření elektromotorické síly stejného článku jako v příkladu 1 při stejné teplotě poskytlo tyto hodnoty:

Roztok vzorku	EMS
10^{-6} mol.l $^{-1}$ CaCl $_2$	- 93 mV
10^{-5}	- 65
10^{-4}	- 36
10^{-3}	- 9
10^{-2}	+ 16

Současně byly zjištěny tyto selektivní konstanty:

		log $K_{1,j}^{Pot}$
ionty hořečnaté	Mg $^{2+}$	-4,70
strontnaté	Sr $^{2+}$	-2,41

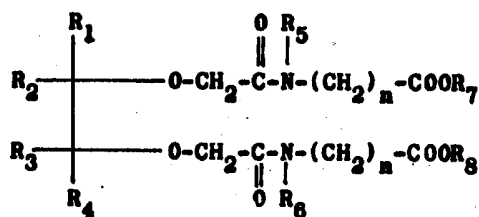
barnaté	Ba ²⁺	-3,65
lithné	Li ⁺	-2,42
sodné	Na ⁺	-3,45
draselné	K ⁺	-3,20
rubidné	Rb ⁺	-3,41
cesné	Cs ⁺	-3,95

V obou případech byl drift elektrodového potenciálu v průběhu 4 měsíců maximálně ± 1 mV a potenciál se ustavoval během několika sekund.

Bylo-li místo tetrafenylboritanu sodného použito tetra-(p-chlorofenyl)-borátového li-pofilního aniontu ve stejném molárním množství, zůstala funkce elektrody nezměněna.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Membrána pro vápníkové iontové selektivní elektrody, tvořená pevným filmem z plastické hmoty, vyznačená tím, že jako aktivního nosiče je použito sloučeniny obecného vzorce



kde R_1 až R_8 jsou alkyly, obsahující 1 až 5 atomů uhlíku a n má hodnotu 5 až 11.